



University of Groningen

Interface and bulk contributions in optical second-harmonic generation

Koopmans, Bert

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1993

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Koopmans, B. (1993). Interface and bulk contributions in optical second-harmonic generation. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

In dit proefschrift, getiteld 'Grenslaag en bulk bijdragen in optische tweede-harmonische generatie', beschrijf ik diverse aspecten van het gebruik van tweede-harmonische generatie in het fundamentele materialenonderzoek. Tweede-harmonische generatie, meestal aangeduid met de Engelse afkorting SHG, is in het bijzonder geschikt voor het onderzoek aan grenslagen tussen twee materialen. In het eerste deel van deze samenvatting verklaar ik het fenomeen SHG en geef ik enkele toepassingen. Het gebruik van SHG kent fundamentele problemen, waarvoor ik in dit proefschrift enige oplossingen aandraag. In het tweede deel ga ik in op een aantal SHG-experimenten die in dit proefschrift beschreven worden. De meeste aandacht gaat uit naar het onderzoek aan C_{60} , een recentelijk ontdekt, bolvormig molecuul. De andere toepassing is het onderzoek aan uiterst kleine metaaldeeltjes in zoutkristallen.

Licht wordt beschreven met elektromagnetische golven. Dit zijn golven in het elektrische en het magnetische veld, die onderling sterk gekoppeld zijn. Net als watergolven en geluidsgolven wordt licht gekarakteriseerd door een golflengte en een trillingsfrequentie. De kleur van een lichtstraal wordt bepaald door deze frequentie. De kleuren in de volgorde van de regenboog, van rood, via geel, groen en blauw naar violet, hebben een geleidelijk toenemende frequentie. Wit licht is een combinatie van alle frequenties (kleuren).

Het vakgebied van de optica beschrijft de interactie van licht met materie. In de normale (lineaire) optica is de respons van het materiaal lineair, d.w.z. evenredig met de veldsterkte van de invallende elektromagnetische golven. We kunnen ons de respons als volgt voorstellen: De invallende golf dwingt de elektronen in het materiaal tot een oscillerende beweging. De oscillerende elektronen werken op hun beurt als een zender en stralen licht uit met de frequentie van het invallende veld. Dit nemen we waar als gereflecteerd licht.

De niet-lineaire optica (NLO) beschrijft een optische respons die niet-lineair is, d.w.z. niet evenredig met de veldsterkte van de invallende golf. Zulke niet-lineariteiten worden in het algemeen van belang bij zeer hoge veldsterktes. Ze kunnen begrepen worden met het model van een veer. Bij kleine uitwijkingen is de uitwijking evenredig met de uitgeoefende kracht. Boven een bepaalde kracht is de rek uit de veer en neemt de extra uitrekking per extra uitgeoefende kracht af. Een tweede eigenschap van niet-lineaire optische processen is het feit dat het gereflecteerde licht kleurcomponenten kan hebben die afwijken van de invallende lichtbundel. Hier gaat de vergelijking op met een vioolsnaar. Strijken we de snaar zachtjes, dan horen we de zuivere grondtoon. Strijken we harder, dan ontstaan zogenaamde boventonen: de tweede-harmonische (met de dubbele frequentie), de derde-harmonische (met de drievoudige frequentie), etc.

De niet-lineaire optica heeft diverse toepassingen. In de hedendaagse techniek en wetenschap wordt veel van lasers gebruik gemaakt. Lasers kunnen echter slechts licht genereren bij een beperkt aantal vaste frequenties. Een van de toepassingen van NLO-actieve materialen is het uitbreiden van het aantal mogelijke frequenties.

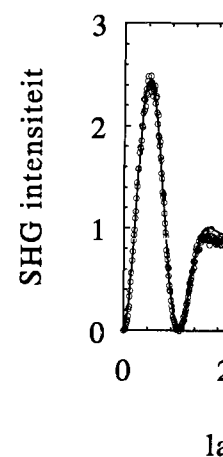
De toepassingen van de NLO gaan echter veel verder. NLO-materialen vormen de basis van optische schakelingen. Het niet-lineaire aspect is hierbij van essentieel belang. Dit heeft zijn analogon in de elektronische schakelingen. Ook daarvoor zijn niet-lineaire elementen noodzakelijk, zoals diodes en transistoren. De volledig op optica gebaseerde computer is de toekomstdroom van de onderzoekers op het gebied van de optische schakelingen. Een voor de naaste toekomst meer reële toepassing ligt in de glasvezeltechnologie; namelijk in de mogelijkheid tot volledig optisch schakelen van signalen.

De derde toepassing van de NLO ligt in het fundamentele onderzoek naar materialen. Door de NLO-reflecties van een materiaal te bestuderen hoopt men informatie te verwerven over specifieke eigenschappen van het te onderzoeken materiaal, zoals bijvoorbeeld geleidings- en katalytische eigenschappen. Mijn onderzoek richtte zich voornamelijk op dit fundamentele aspect van de NLO. Ik heb hierbij gebruik gemaakt van SHG.

SHG is het niet-lineaire optische proces waarbij licht gegenereerd wordt met de dubbele frequentie. Een algemene wet in de niet-lineaire optica stelt dat SHG verboden is in materialen die een inversie-symmetrische structuur bezitten. Inversie-symmetrie wil zeggen dat een materiaal op microscopische schaal identiek is aan zijn spiegelbeeld in een bepaald punt. De meeste gangbare materialen, zoals de meeste metalen, halfgeleiders en glas, bezitten deze symmetrie-eigenschap. Deze materialen zouden dus geen SHG te zien moeten geven, ware het niet dat op de grenslaag tussen twee materialen de symmetrie per definitie 'gebroken' is. Voor dergelijke materialen kan eventueel waargenomen tweede-harmonisch licht alleen afkomstig zijn van de grenslaag. Hierdoor biedt SHG ons een extreem grenslaag-specifieke meetmethode. In de praktijk blijkt de van de grenslaag afkomstige SHG te worden gegenereerd in een extreem dunne laag ter dikte van één tot ten hoogste enkele atoomlagen. In het vervolg van deze samenvatting zal ik mij voornamelijk concentreren op een speciale categorie van grenslagen: de oppervlakken. Dit zijn grenslagen van een zeker materiaal met een ijl medium, zoals lucht of vacuüm.

Aan de regel die SHG verbiedt voor inversie-symmetrische materialen wordt nooit volledig voldaan. Hele zwakke tweede-harmonische bijdragen zijn wel degelijke mogelijk in het binnenste van het materiaal, aangeduid als de 'bulk'. Hierdoor ontstaat een competitie tussen de sterke oppervlaktebijdragen, die slechts actief zijn in een extreem dunne laag aan het oppervlak en de uiterst zwakke bulkbijdragen, die echter actief zijn over het relatief grote volume van de bulk. Een eenvoudige afschatting wijst op een gelijkspel: de gereflecteerde SHG van de bulk en die van het oppervlak worden verwacht van dezelfde orde van grootte te zijn. Een complicatie is het feit, dat het fundamenteel onmogelijk is de afkomst van het tweede-harmonische licht door middel van een simpel reflectie-experiment te bepalen. De bulk- en oppervlaktebijdragen zijn voor de waarnemer niet te onderscheiden.

In hoofdstuk 2 beschrijf ik dit scheidingsdilemma en schets ik een mogelijke uitweg. De beide bijdragen blijken wel degelijk te scheiden als men in plaats van een eenvoudig reflectie-experiment aan een enkel oppervlak, de gereflecteerde SHG meet van een op een substraat aangebrachte dunne laag. Dit heeft te maken met de interferentie, d.w.z.

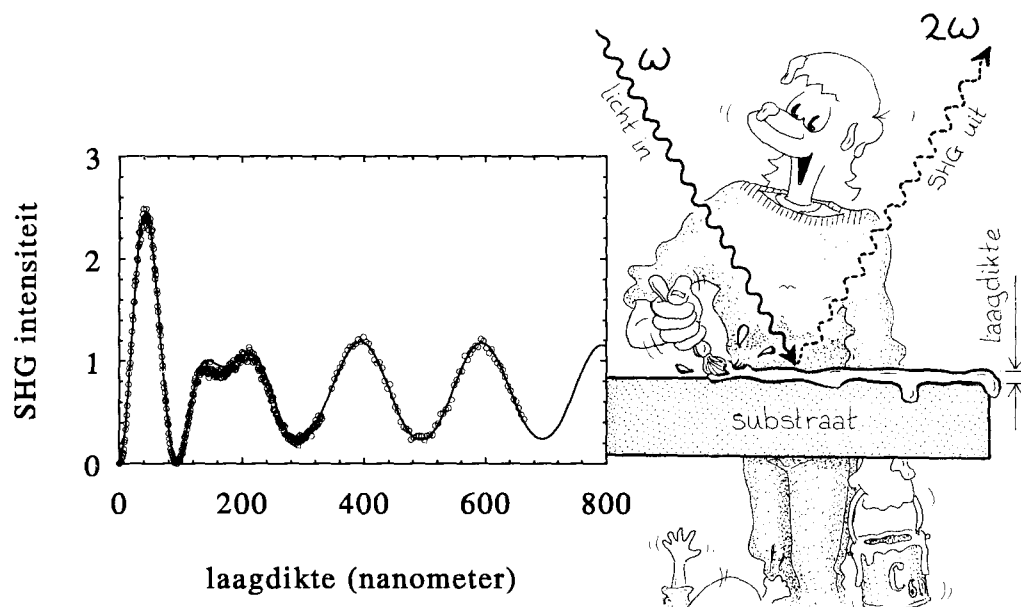


Figuur 1. Een met laagdikte uitgezet de gemeten tweede-harmonische intensiteit, die de SHG volledig

het mengen, tussen afkomstig van de g aan het systeem te functie van de dikte ting zien. De interferentie tweede-harmonische parameters uit afspitten.

Naast een goed harmonische bijdrage grootte van twee v microscopische bes macroscopische na de 'quantum-mech karakter ook een g deeltjeskarakter. I

Een atoom bes elektronen draaien

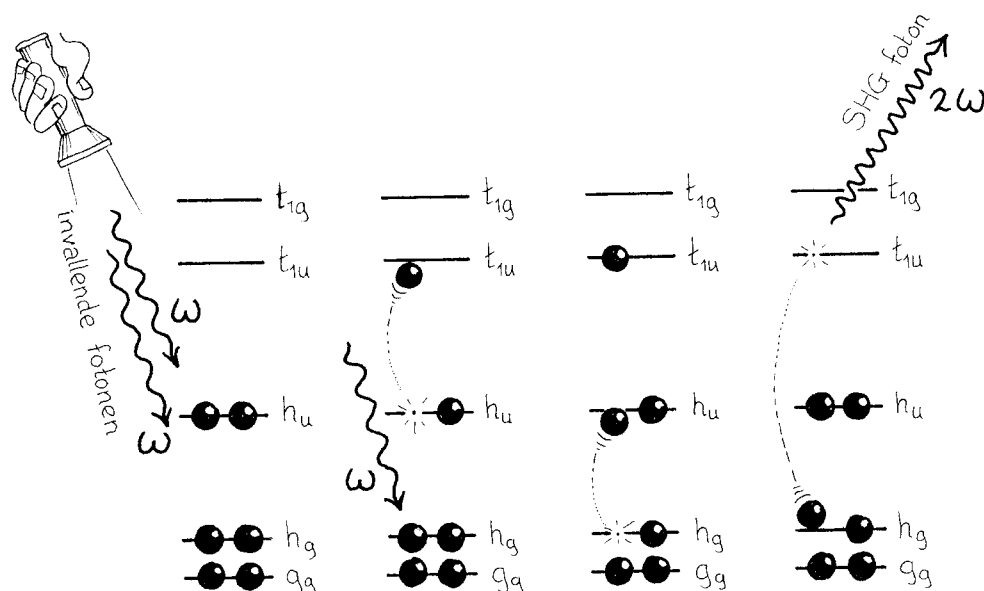


Figuur 1. Een meting van de SHG als functie van de laagdikte. Horizontaal staat de laagdikte uitgezet in eenheden van nanometers, d.w.z. miljoenste millimeters. Verticaal is de gemeten tweede-harmonische intensiteit weergegeven. De rondjes in de grafiek representeren de meetwaarden. Door deze meetwaarden is een kromme getekend. Dit is een theoretische aanpassing aan de gemeten data. De aanpassing levert een aantal parameters die de SHG volledig beschrijven.

het mengen, tussen de SHG van het buitenste oppervlak van de dunne laag en de SHG afkomstig van de grenslaag tussen de laag en het substraat. Om de gewenste informatie aan het systeem te onttrekken, dienen we een meting te doen van de gereflecteerde SHG als functie van de dikte van de dunne laag. Figuur 1 laat het resultaat van een dergelijke meting zien. De interferentie veroorzaakt een ingewikkeld patroon van een snel fluctuerende tweede-harmonische intensiteit als functie van de laagdikte. Alvorens hier de gewenste parameters uit af te kunnen leiden, dient men eerst een fikse hoeveelheid algebra door te spitten.

Naast een goede meting is nog extra informatie nodig voor het scheiden van de tweede-harmonische bijdragen van de bulk en het oppervlak. Het betreft de verhouding tussen de grootte van twee verschillende bulk-componenten. Die informatie dient te komen uit een microscopische beschouwing van de atomaire structuur. Op dit niveau zijn de normale macroscopische natuurkundewetten niet meer geldig en dienen we gebruik te maken van de 'quantum-mechanica'. Deze stelt dat deeltjes, zoals elektronen, naast een deeltjeskarakter ook een golfkarakter hebben. Aan de andere kant hebben lichtgolven ook een deeltjeskarakter. Deze lichtdeeltjes heten fotonen.

Een atoom bestaat uit een positief geladen 'kern', waaromheen de negatief geladen elektronen draaien. Het golfkarakter van de elektronen zorgt ervoor dat elektronen niet

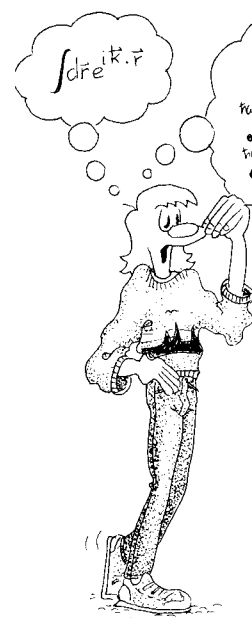


Figuur 2. Vier stadia tijdens de SHG aan een C_{60} -molekuul. Elk dwarsstreepje geeft een energieniveau aan. Elk niveau biedt plaats aan twee elektronen, aangegeven door zwarte bolletjes. In de begintoestand zijn de laagste niveaus bezet met twee elektronen, de hoogste niveaus zijn leeg. Bij elk niveau is de wetenschappelijke benaming vermeld. In de opeenvolgende stadia zien we twee maal de absorptie van een foton met energie ω , waarna vervolgens in één keer een foton met de dubbele energie 2ω wordt uitgezonden.

in een willekeurige baan rondom de kern kunnen draaien, maar alleen in specifieke banen. Voor elke toegestane baan moet een geheel aantal golflengtes precies passen op de omtrek van de baan. Elke baan wordt gekenmerkt door een specifieke energie van het elektron. Het energiespectrum van een materiaal geeft zo een verdeling van 'energieniveaus' te zien. Uit de verdeling van deze niveaus, de zogenaamde elektronische structuur, kunnen fysici veel eigenschappen van een materiaal verklaren.

Ook aan fotonen kan een energie worden toegekend, die evenredig is met de frequentie van het licht. In een lichtbundel van één kleur hebben alle fotonen dezelfde energie. Als de energie van een foton ongeveer gelijk is aan het verschil in energie tussen twee elektronen-niveaus, kan het foton geabsorbeerd worden, waarbij het elektron 'geëxciteerd' wordt naar een niveau met een hogere energie. Omgekeerd kan een geëxciteerd elektron spontaan terugvallen naar een lager niveau, waarbij het een foton uitzendt.

In de hierboven gebruikte terminologie kan een SHG-proces voorgesteld worden zoals weergegeven in figuur 2. De energie van de invallende fotonen is ω . De tweede-harmonische fotonen zullen dus de dubbele energie, 2ω , hebben. Het diagram laat zien dat twee maal een invallend foton zijn energie ω overdraagt aan een elektron, waarbij het elektron geëxciteerd wordt naar een hoger niveau. Uiteindelijk valt het elektron weer terug naar zijn begintoestand, waarbij een foton met energie 2ω wordt uitgezonden. Dit uitgezonden



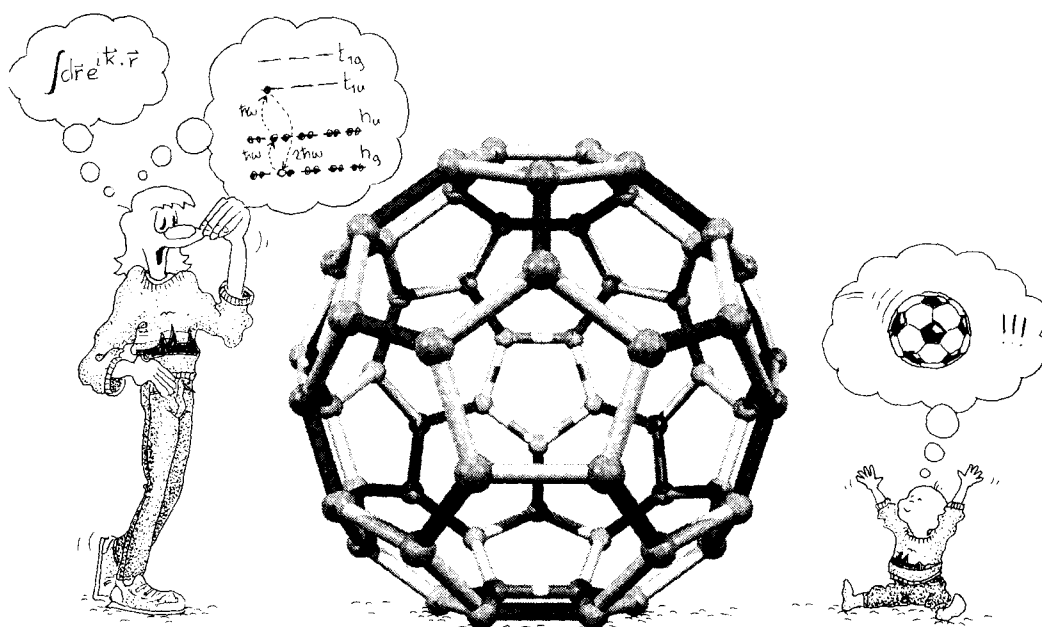
Figuur 3. De struikelbolletje stelt een kern voor.

foton wordt waargenomen.

Quantum-mechanica beschrijft de relaties af te leiden van de beschrijvingen. Deze methoden aan C_{60} .

Voor NLO-experimenten ons bestudeerde materiaal, slechts om überhaupt ook realiseren van de veld alle energie in een zwaarte uit per seconde, de seconde). Hoewel het is, klinkt het piekig wat imposanter. De bestaande uit slechts

Mijn meest specifieke uit bolvormige moleculen bal bestaat het C_{60} bevindt zich een kern C_{60} is Buckminsterfullerene.



Figuur 3. De structuur van een C_{60} molekuul, opgebouwd uit vijf- en zeshoeken. Elk bolletje stelt een koolstofatoom voor. Elke staafje geeft een chemische binding aan.

foton wordt waargenomen als gereflecteerde SHG.

Quantum-mechanische beschouwingen zoals hierboven genoemd heb ik gebruikt om relaties af te leiden tussen de twee parameters die de bulk-tweede-harmonische respons beschrijven. Deze theorie is van essentieel belang voor de interpretatie van de experimenten aan C_{60} .

Voor NLO-experimenten is een extreem sterke lichtbron nodig. Het feit dat de door ons bestudeerde materialen in de bulk, d.w.z. in het grootste volume van het bestudeerde materiaal, slechts een extreem zwak signaal genereren, vereist enorm sterke laserbundels om überhaupt ook maar enig tweede-harmonisch signaal te kunnen waarnemen. Voor het realiseren van de vereiste intensiteit wordt gebruik gemaakt van 'gepulste' lasers, waarin alle energie in een zeer kort tijdsbestek wordt geconcentreerd. Onze laser zendt tien pulsen uit per seconde, die elk enkele nanoseconden duren (een nanoseconde is een miljardste seconde). Hoewel het gemiddelde vermogen van ongeveer 1 Watt niet echt spectaculair is, klinkt het piekvermogen tijdens de puls van 10 MegaWatt (= 10 miljoen Watt) al heel wat imposanter. Desondanks leveren zelfs deze sterke pulsen een zwak SHG signaal op, bestaande uit slechts enkele fotonen.

Mijn meest spectaculaire metingen zijn verricht aan C_{60} . Dit materiaal is opgebouwd uit bolvormige molekulen, die ieder bestaan uit 60 koolstofatomen. Net als een voetbal bestaat het C_{60} -molekuul uit 12 vijfvlakken en 20 zesvlakken. Op elk hoekpunt bevindt zich een koolstofatoom, zoals aangegeven in figuur 3. De officiële naam voor C_{60} is Buckminsterfulleren, genaamd naar Buckminster Fuller. Deze architect was de

uitvinder van geodetische koepels, bolvormige constructies die ook zijn opgebouwd uit een verdeling van vijf- en zesvlakken. C_{60} is in 1985 ontdekt door Smalley en zijn medewerkers. De echte interesse werd gewekt aan het eind van de jaren '80, toen uitgevonden werd hoe het materiaal in meer dan microscopische hoeveelheden gemaakt kan worden.

C_{60} heeft diverse unieke eigenschappen. Zo is het erg stabiel, laat het in verbindingen met andere materialen supergeleiding zien bij relatief hoge temperaturen en is het een veelbelovend basismateriaal voor de chemie. Voor ons is van belang dat C_{60} een bijzonder efficiënt NLO-materiaal is.

Diverse onderzoeksgroepen hebben SHG-metingen aan C_{60} verricht. Hoewel relatief sterke signalen werden gemeten, kwam men nergens tot een sluitende verklaring met betrekking tot de mechanismen die ten grondslag liggen aan de sterke tweede-harmonische respons. In dit kader hebben wij een serie gedetailleerde SHG-metingen aan dunne lagen van C_{60} gedaan en de analyse van hoofdstuk 2 erop toegepast. Deze in hoofdstuk 5 beschreven experimenten brachten enige verrassende zaken aan het licht. Zo blijkt de SHG voor hoogstens enkele procenten afkomstig van het C_{60} -oppervlak en voor het overgrote deel uit de C_{60} -bulk. Uit de grote hoeveelheid energieniveaus die het materiaal heeft, konden we aangeven welke relevant zijn voor de tweede-harmonische respons. Figuur 2 geeft het op basis van onze experimenten voorgestelde diagram. Op basis hiervan zijn andere uitspraken te doen. Zo wordt de SHG grotendeels door de magnetische component van het elektromagnetische veld geïnduceerd. Verder kregen we inzicht in de manier waarop de geëxciteerde elektronen vervallen.

De SHG-metingen zoals beschreven in hoofdstuk 6 zijn gedaan aan een geheel ander materiaal, namelijk zout met daarin een hoge concentratie aan kleine metaaldeeltjes. Als zoutkristallen, bijvoorbeeld van keukenzout, intens bestraald worden ontstaan er diverse defecten in het kristalrooster. De straling schept een grote wanorde in het van oorsprong nette kristal. Keukenzout bestaat voor 50% uit chlooratomen en voor 50% uit natriumatomen. Een van de gevolgen van de bestraling is het samenklonteren van de natriumatomen. Deze groeien langzaam uit tot kleine natrium-metaaldeeltjes van enkele nanometers diameter (een nanometer is een miljoenste millimeter).

Mijn doelstelling binnen het zoutonderzoek was uit te vinden of het mogelijk is om met SHG informatie te verkrijgen over de vorm van de metaaldeeltjes. Deze vraag kan ik met 'ja' beantwoorden. Ook in het zoutonderzoek speelt de symmetrie een belangrijke rol. Voor volledig symmetrische, bolvormige deeltjes is SHG weer (bijna) verboden. Voor sterk vervormde deeltjes is SHG echter toegestaan. Er treedt weer een competitie op tussen de zwakke bijdragen van de bulk van het kleine metaaldeeltje en de sterke bijdrage van het onregelmatige oppervlak.

De SHG experimenten aan de kleine metaaldeeltjes toonden aan dat de oppervlaktebijdrage de glorieuze winnaar is. Hieruit kon ik afleiden dat de metaaldeeltjes heel grillig gevormd moeten zijn. Dit bevestigde eerdere speculaties in die richting. Verder bleek het tweede-harmonische signaal sterk afhankelijk te zijn van de temperatuur. Dit gaf ons inzicht in de warmtehuishouding in het kristal onder bestraling met sterke laserpulsen en over het gedrag van de natriumdeeltjes boven hun smelttemperatuur.

Nawoord

Na enkele jaren van onderzoek ligt hier dan het resultaat daarbuiten, hebben daaraan

Folkert van der Woude bestudering van het materiaal met hem regelmatig over bijvoorbeeld.

George Sawatzky was hij mij steeds weer tot n kunnen leren van zijn bre

Zonder de technische bouwen van de NLO facie technische ondersteuning.

Verder was het van g Heeres en de optische ke geleverd aan de uiteindeli

Wat het organisatorisc genomen. Al had ze het n

Jan Heidelberg had in had.

Ik heb veel gebruik gem nisch, elektronisch, of opti al mijn behoeften werden Toch wil ik Henk Bonder n om te zetten in concrete c

De bestraalde zoutkris van Henry den Hartog. Si silicium substraten. De ko

Tijdens mijn onderzoe student en later als oio-er, Ook gedurende het laatste

Jan Vogel wist de mees de nodige orde in de besch

Anton Anema heeft ve bare ijver heeft hij zich op speurwerk heeft hij mij m